

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : <b>C10M 133/04, 173/02</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 94/03562</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>17. Februar 1994 (17.02.94)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP93/01984</b> (22) Internationales Anmeldedatum: <b>26. Juli 1993 (26.07.93)</b> (30) Prioritätsdaten: <b>P 42 25 254.7      3. August 1992 (03.08.92)      DE</b> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>HEN- KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-40191 Düsseldorf (DE).</b> (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : <b>LAUFENBERG, Alfred [DE/AT]; Berggasse 5, A-2100 Leobendorf (AT). PREIBSCH, Wolfgang [DE/DE]; Nordstraße 17, D- 52399 Merzenich (DE). SCHMITZ, Karl-Heinz [DE/ DE]; Willbecker Busch 26, D-40699 Erkrath (DE).</b>	(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BG, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>  <b>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</b>	
<p>(54) Title: <b>CONCENTRATED LUBRICANT AND AQUEOUS LUBRICANT SOLUTION BASED ON FATTY AMINES, PROCESS FOR PRODUCING THEM AND THEIR USE</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>SCHMIERMITTELKONZENTRAT UND WÄSSRIGE SCHMIERMITTELLÖSUNG AUF BASIS VON FETTAMINEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a concentrated lubricant based on fatty amines and possibly conventional diluents or auxiliary agents or additives, which contains at least one polyamine derivative of a fatty amine and/or a salt of such an amine, the proportion of said polyamine derivatives of fatty amines amounting to 1 to 100 wt% of the entire formulation. The invention also relates to a process for producing said concentrated lubricant and its use as a chain lubricant in the foodstuffs industry, especially in automatic chain and belt lubricating installations. In addition, an aqueous lubricant solution based on fatty amines containing at least one linear polyamine derivative of a fatty amine and the use of the lubricant solution as a chain lubricant in the foodstuffs industry is disclosed.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Offenbart wird ein Schmiermittelkonzentrat auf Basis von Fettaminen und gegebenenfalls üblichen Verdünnungsmitteln oder Hilfs- bzw. Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Polyaminderivat eines Fettamins und/oder ein Salz eines derartigen Amins enthält, wobei der Anteil der genannten Polyaminderivate von Fettaminen an der Gesamtformulierung 1 bis 100 Gew.-% beträgt. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der oben genannten Schmiermittelkonzentrate sowie dessen Verwendung als Kettengleitmittel in der Lebensmittelindustrie, insbesondere in automatischen Ketten- und Bandschmieranlagen. Darüber hinaus wird eine wäßrige Schmiermittellösung auf Basis von Fettaminen enthaltend mindestens ein lineares Polyaminderivat eines Fettamins und die Verwendung der Schmiermittellösung als Kettengleitmittel in der Lebensmittelindustrie offenbart.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Schmiermittelkonzentrat und wäßrige Schmiermittellösung auf Basis von Fettaminen, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Schmiermittelkonzentrat und eine wäßrige Schmiermittellösung auf Basis von Fettaminen und gegebenenfalls üblichen Verdünnungsmitteln und/oder Hilfs- bzw. Zusatzstoffen, welche mindestens ein Polyaminderivat eines Fettamins und/oder ein Salz eines derartigen Amins enthalten.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des Schmiermittelkonzentrates sowie die Verwendung des Schmiermittelkonzentrates und der wäßrigen Schmiermittellösung als Ketten- und Bandgleitmittel in der Lebensmittelindustrie. Insbesondere findet das erfindungsgemäße Schmiermittelkonzentrat Verwendung zum Schmieren, Reinigen und Desinfizieren von automatischen Ketten- und Bandschmieranlagen, die beim Abfüllen von Lebensmitteln, vorzugsweise Getränken, in Glas- und Kunststoffflaschen, Dosen, Gläser, Fässer, Getränkecontainer (KEG), Papier- und Pappbehälter und dergleichen eingesetzt werden.

In Flaschenkellern und Faßkellern von Getränkebetrieben sowie bei der Abfüllung von Lebensmitteln werden für den Transport der entsprechenden Gefäße üblicherweise Plattentransportbänder oder andere Förderanlagen benutzt, die mit geeigneten wäßrigen Schmiermittelzubereitungen über Tauchschmieranlagen oder neuerdings auch über automatische Bandschmiersysteme geschmiert und sauber gehalten werden.

Während Tauchschmieranlagen kaum Probleme hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften bei der Wahl des Schmiermittels

bereiten, sind es Ausfällungen schwerlöslicher Salze und mikrobiologische Ablagerungen, die in den Düsen und Filtern der zentralen Schmieranlagen den kontinuierlichen Betrieb des Abfüllens von Getränken, insbesondere Getränken, beträchtlich stören können, so daß die Anlagen nach einer gewissen Betriebsdauer stets abgeschaltet und gereinigt werden müssen.

Die bisher als Schmiermittel eingesetzten Kettengleitmittel basieren einerseits auf Fettsäuren in Form ihrer wasserlöslichen Alkali- oder Alkanolaminsalze oder auf Fettaminen in Form ihrer organischen oder anorganischen Salze.

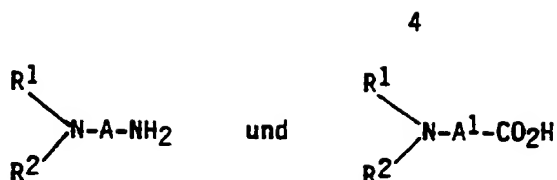
Während beide Substanzklassen in der Tauchschmierung problemlos anwendbar sind, zeigen sie in den heute üblichen zentralen Ketten-schmiersystemen eine Reihe von Nachteilen. So beschreibt die DE-A-23 13 330 Schmiermittel auf Seifenbasis, die wäßrige Mischungen von C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuresalzen und oberflächenaktiven Substanzen enthalten. Derartige Schmiermittel auf Seifenbasis weisen folgende Nachteile auf:

1. Es kommt zu einer Reaktion mit der Wasserhärte, also den Erdalkali-Ionen, und anderen Wasserinhaltsstoffen unter Bildung schwerlöslicher Metallseifen, den sogenannten primären Erdalkaliseifen.
2. Es kommt zu einer Reaktion zwischen diesen Schmiermitteln auf Seifenbasis und in Wasser oder dem abzufüllenden Gut gelöstem Kohlendioxid.
3. Die so erzeugte Anwendungslösung ist stets keimfördernd.
4. Bei Anwendung von hartem Wasser sind Ionenaustauscher zur Wasserenthärtung erforderlich, was eine zusätzliche Keimquelle bedeutet, oder aber der Einsatz hoch komplexierungsmittelhaltiger Produkte, was wiederum ökologisch bedenklich ist.

5. Es kommt zu vermehrter Schaumbildung, was insbesondere Probleme am Bottle-Inspector (automatische Flaschenkontrolle) hervorruft und zu einem eventuellen Eindringen dieser Schmiermittel in das Transportbehältnis führt.
6. Die meisten dieser Produkte sind lösungsmittelhaltig.
7. Die Reinigungswirkung dieser Produkte ist schlecht, so daß eine separate diskontinuierliche Reinigung stets notwendig ist.
8. Derartige Schmiermittelzubereitungen auf Seifenbasis zeigen ein pH-abhängiges Leistungsverhalten.
9. Schmiermittelzubereitungen auf Seifenbasis zeigen weiterhin eine Wassertemperatur-Abhängigkeit.
10. Schmiermittel auf Seifenbasis zeigen nur eine geringe Lagerstabilität, insbesondere bei niederen Temperaturen.
11. Das in vielen Produkten enthaltene EDTA (Ethylendiamintetraacetat) ist bekanntermaßen nur schlecht biologisch abbaubar.
12. Derartige Schmiermittelzubereitungen auf Seifenbasis sind nicht für alle Transportgüter aus Kunststoff geeignet, da es bei Anwendung dieser Mittel in vielen Fällen zu Spannungsrißkorrosionen am Transportgut kommt.

Neben diesen Schmiermitteln auf Seifenbasis werden ansonsten hauptsächlich solche auf Basis von Fettaminen verwendet. So beschreibt die DE-A-36 31 953 ein Verfahren zum Schmieren von kettenförmigen Flaschentransportbändern in Getränkeabfüllbetrieben, insbesondere in Brauereien, sowie zum Reinigen der Bänder mittels eines flüssigen Reinigungsmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die kettenförmigen Flaschentransportbänder mit Bandschmiermitteln auf Basis neutralisierter primärer Fettamine, die vorzugsweise 12 bis 18 C-Atome aufweisen und einen ungesättigten Anteil von mehr als 10 % enthalten, schmiert.

Aus der EP-A-0 372 628 sind Fettaminderivate der Formeln



als Schmiermittel bekannt, worin

$\text{R}^1$  eine gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder lineare Alkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen;

$\text{R}^2$  Wasserstoff, eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder  $-\text{A}-\text{NH}_2$ ;

$\text{A}$  eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 8 C-Atomen; und

$\text{A}^1$  eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet.

Darüber hinaus sind aus der DE-A-39 05 548 Schmiermittel auf Basis von N-alkylierten Fettaminderivaten bekannt, die mindestens ein sekundäres und/oder tertiäres Amin enthalten.

Die Hauptnachteile dieser Schmiermittel sind die Reaktion mit Anionen des Wassers, insbesondere mit Sulfaten, Bicarbonaten, Phosphaten und Carbonaten aus alkalischen Wässern, sowie anderen Wasserinhaltsstoffen.

Darüber hinaus zeigen diese Schmiermittel auf Fettaminbasis ein unbefriedigendes Schaumverhalten. So neigen die Schmiermittel der EP-A-0 327 628 zu einer zu starken Schaumbildung, was eine nachträgliche Reinigung des auf dem Band transportierten Gutes erforderlich macht. Schmiermittel gemäß der DE-A-39 05 548 weisen eine eher zu geringe Schaumbildung auf, was zu einem zu schnellen Abfließen des aufgetragenen Schmierfilms führt.

Die Hauptnachteile der oben genannten Schmiermittel sind somit einerseits die starke Wasserabhängigkeit der Schmiermittel auf Seifenbasis und andererseits die regelmäßig notwendige Systemreinigung beim Einsatz von Schmiermitteln auf Basis von Fettaminen, die gleichfalls durch die Wasserinhaltsstoffe bedingt ist. Die Ausfällungen, die in beiden Verfahren des Standes der Technik auftreten, müssen dabei entfernt werden. Zur Entfernung benutzt man eine einfache Säure-Base-Reaktion. Im Falle der Seifenprodukte auf Fettsäurebasis werden hierzu alkalische, komplexierungsmittelhaltige Reiniger eingesetzt, und als technische Äquivalente dazu werden bei Produkten auf Basis von Fettaminen organische oder anorganische Säuren als Reiniger verwendet.

Schließlich sind im Stand der Technik weitere Kettenschmiermittel bekannt, die einige der vorstehend beschriebenen Nachteile nicht aufweisen. So beschreibt die EP-A-0 044 458 Schmiermittelzubereitungen, die praktisch frei von Fettsäureseifen sind und die weiterhin ein carboxyliertes nichtionisches Tensid und ein Acylsarcosinat enthalten. Der pH-Wert dieser Produkte beträgt 7 bis 11 und liegt somit vorzugsweise im neutralen bis alkalischen Bereich.

Die DE-A-38 31 448 betrifft schließlich wäßrige, klarwasserlösliche, seifenfreie Schmiermittelzubereitungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung dieser Schmiermittelzubereitungen, insbesondere als Schmiermittel für Plattentransportbänder, die zum Transport von Glasflaschen oder Polyethylenterephthalat-Flaschen dienen. Die im wesentlichen neutralen wäßrigen Schmiermittelzubereitungen (pH im Bereich von 6 bis 8) enthalten Alkylbenzolsulfonate, alkoxylierte Alkanolphosphate und Alkancarbonsäuren, gegebenenfalls neben üblichen Lösungsvermittlern, Lösungsmitteln, Entschäumungsmitteln und Desinfektionsmitteln.

Allerdings zeigen auch diese beiden aminfreien Produkte noch folgende Nachteile:

1. Sie sind aus mikrobiologischer Sicht gesehen ungünstig, da sie hervorragende Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen schaffen.
2. Weiterhin zeigen sie nur eine geringe Reinigungskraft.
3. Schließlich weisen sie ebenfalls ein schwer zu kontrollierendes Schaumverhalten auf.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine neue Schmiermittelzubereitung, insbesondere ein Kettengleitmittel, bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist. Dies bedeutet: Derartige Schmiermittel sollen einen guten Reibwert, also eine ausgezeichnete Schmierwirkung, ein dosiertes Schaumverhalten, eine gute Klarwasserlöslichkeit, eine gute Reinigungswirkung und eine gute mikrobizide Wirkung aufweisen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der Begriff "Klarwasserlöslichkeit" gekoppelt mit der Unempfindlichkeit der Schmiermittel-Bestandteile gegenüber in natürlichen Wässern enthaltenen Anionen, wie Sulfat, Bicarbonat und dergleichen. Ist beispielsweise die Klarwasserlöslichkeit einer Schmiermittel-Formulierung nicht stark ausgeprägt, so können bei längerem Anlagenstillstand, zum Beispiel im Verlaufe eines Wochenendes, derartige Formulierungen mit den Wasserinhaltsstoffen reagieren. Die hierbei resultierenden Ausfällungen und Trübungen in den Anwendungslösungen der Schmiermittel führen kurz- bis mittelfristig zum Verstopfen der Filter und Düsen des Bandschmiersystems.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Schmiermittel, die mindestens ein Polyaminderivat eines Fettamins und/oder ein Salz eines derartigen Amins enthalten, eine deutlich bessere Klarwasser-

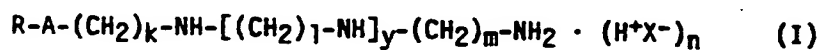


löslichkeit sowie ein anwendungstechnisch günstigeres Schaumverhalten aufweisen, als Schmiermittel auf Basis von unsubstituierten und substituierten Fettaminen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Schmiermittelkonzentrat auf Basis von Fettaminen und gegebenenfalls üblichen Verdünnungsmitteln oder Hilfs- bzw. Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Polyaminderivat eines Fettamins und/oder ein Salz eines derartigen Amins enthält, wobei der Anteil der genannten Polyaminderivate von Fettaminen an der Gesamtformulierung 1 bis 100 Gew.-% beträgt.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittelkonzentrate zeigen in ihrer mit Wasser auf Einsatzkonzentration verdünnten Form, beispielsweise in Form wäßriger Lösungen, enthaltend 0,02 Gew.-% der Amine, eine ausgezeichnete Klarwasserlöslichkeit. Hinsichtlich ihrer Anwendungseigenschaften zeigen derartige wäßrige Schmiermittellösungen einen guten Reibwert, ein ausgewogenes Schaumverhalten, eine gute Reinigungswirkung sowie gute mikrobizide Eigenschaften.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Schmiermittelkonzentrat mindestens ein Polyaminderivat eines Fettamins der allgemeinen Formel (I),



wobei

R ein substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter, gesättigter oder einfach oder mehrfach ungesättigter Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus Amino, Imino, Hydroxy, Halogen und Carboxy, oder

ein substituierter oder unsubstituierter Phenylrest, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus Amino, Imino, Hydroxy, Halogen, Carboxy und einem linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, ist;

A entweder für -NH- oder für -O- steht,

X<sup>-</sup> ein Anion einer anorganischen oder organischen Säure bedeutet,

k, l, m unabhängig voneinander eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 ist;

y im Falle A = -NH- 0, 1, 2 oder 3 und

im Falle A = -O- 1, 2, 3 oder 4 ist,

n eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist.

In der vorstehend genannten allgemeinen Formel (I) kommen als Substituenten R somit die folgenden Reste in Frage: n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl, n-Unecicosyl und n-Docosyl sowie die verzweigten Isomere der genannten Alkylreste. Anstelle der gesättigten Alkylreste kann R auch die entsprechenden - einfach oder mehrfach - ungesättigten Alkylreste bedeuten, die gleichfalls linear oder verzweigt sein können. Die vorstehend angeführten Reste können auch substituiert sein, wobei als Substituenten eine oder mehrere Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen- oder Carboxygruppen in Frage kommen. Darüber hinaus kann der Rest R auch Phenylreste bedeuten, die gleichfalls mit einer oder mehreren Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen- oder Carboxygruppen substituiert sein können. Auch Alkylphenylreste kommen für R in Frage, wobei der Alkylrest 6 bis 22 C-Atome enthalten und gleichfalls linear oder verzweigt, gesättigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt sein kann. Als Halogensubstituenten sind in allen Fällen Chlor oder Brom bevorzugt.

Wie bereits vorstehend gesagt, kann das Anion  $X^-$  ein Anion einer beliebigen anorganischen oder organischen Säure bedeuten. Von Bedeutung für die Auswahl dieser Säure im Sinne der vorliegenden Erfindung ist lediglich, daß die Säure beziehungsweise deren Anion in Verbindung mit den erfindungsgemäßen Polyaminen der allgemeinen Formel (I) nicht zu Ausfällungen führt und damit die Klarwasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Schmiermittel beeinträchtigt. Im Einzelfall wird der Fachmann hier eine geeignete Auswahl anhand einfacher Versuche treffen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind jedoch solche Säuren bevorzugt, deren Anion  $X^-$  ausgewählt ist aus der Gruppe Amidosulfonat, Nitrat, Halogenid, Hydrogensulfat, Sulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Phosphat oder  $R^1-COO^-$ , wobei der Rest  $R^1$  für Wasserstoff, einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen steht, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus einem oder mehreren der Reste Hydroxy, Amino, Imino und Carboxy. Als Anion  $X^-$  kommen somit - neben den bereits angeführten anorganischen Anionen - auch Anionen organischer Säuren vom Typ  $R^1-COO^-$  in Frage. Der Rest  $R^1$  kann hierbei Wasserstoff oder Alkyl- bzw. Alkenylreste bedeuten; im übrigen gelten hierfür die vorstehenden Erläuterungen zu R in analoger Weise. Als Beispiele für organische Anionen  $X^-$  vom Typ  $R^1-COO^-$  seien insbesondere genannt: Formiat, Acetat, Glykolat, Oleat, Lactat, Gluconat, Citrat und Glutamat.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind Schmiermittelkonzentrate besonders bevorzugt, die ein Polyaminderivat eines Fettamins der allgemeinen Formel (I) enthalten, wobei  $A = -NH-$  ist, k, l und m unabhängig voneinander 3 oder 4 ist, y 0 oder 1 ist und die übrigen Variablen ihre im Vorstehenden genannten Bedeutungen aufweisen.

Besonders bevorzugt sind dabei jene Amine, in denen k, l und m 3 ist.

Polyamine, die der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel (I) entsprechen, können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden und werden im übrigen auch zum Teil als Handelsprodukte angeboten, beispielsweise von der Firma Berol Nobel, Stockholm, Schweden, unter der Bezeichnung Amin 640, Amin 660, Amin 740, Amin 760 und Amin 780.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Schmiermittelkonzentrate Polyaminderivate von Fettaminen der vorstehend angeführten allgemeinen Formel (I), wobei  
R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen,  
A für -NH- und  
X- für den Rest  $R^1\text{-COO}^-$ , wobei  $R^1$  Wasserstoff,  $\text{CH}_3$ -,  $\text{HO-CH}_2$ - oder  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-}$  bedeutet, steht.

Gemäß der Erfindung sind ferner solche Schmiermittelkonzentrate bevorzugt, die

1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, an Polyaminderivaten von Fettaminen und/oder Salzen derartiger Amine sowie 99 bis 60 Gew.-%, insbesondere 95 bis 85 Gew.-%, Wasser als Verdünnungsmittel und gegebenenfalls Hilfs- bzw. Zusatzstoffe, jeweils bezogen auf die Gesamtformulierung, enthalten.

Als Hilfs- und/oder Zusatzstoffe gemäß der vorliegenden Erfindung kommen insbesondere Lösungsvermittler in Betracht, beispielsweise Alkohole, Polyalkohole, Ether oder Polyether, insbesondere Isopropanol, Butylglykol, Butyldiglykol oder Ethylenglykolether. Die

Menge des zu verwendenden Lösungsvermittlers richtet sich im Einzelfall nach dem eingesetzten Amin, der Fachmann wird im Einzelfall die erforderliche Menge an Lösungsvermittler durch Ausprobieren ermitteln. Im allgemeinen sind Zusätze an Lösungsvermittler im Bereich von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, hinreichend.

Als Hilfs- und/oder Zusatzstoffe gemäß der vorliegenden Erfindung kommen ferner insbesondere nichtionische und/oder amphotere Tenside in Betracht, beispielsweise alkoxylierte Fettamine, Fettalkohole und alkoxylierte Fettalkohole. Diese Tenside können die Benetzung der Ketten und Plattentransportbänder verbessern, sofern dies im Einzelfall erforderlich sein sollte. Im allgemeinen sind Tensid-Zusätze im Bereich von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, hierfür ausreichend.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittelkonzentrate weisen vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11, insbesondere im Bereich von 5 bis 8, auf. Sofern der pH-Wert des Schmiermittelkonzentrats nicht bereits in diesem Bereich liegt, kann er durch Zugabe einer Säure, vorzugsweise einer Säure mit dem vorstehend definierten Anion X<sup>-</sup>, beispielsweise mit Essigsäure oder Ameisensäure, auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Im Hinblick auf eine optimale Dosiermöglichkeit ist es ferner von Vorteil, daß die Schmiermittelkonzentrate eine dynamische Viskosität von weniger als 300 mPa.s, insbesondere von weniger als 150 mPa.s und besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 100 mPa.s - jeweils bei 20 °C - aufweisen, um ihre Pumpfähigkeit zu gewährleisten. Eine gesonderte Einstellung der Viskosität auf die genannten Werte ist im allgemeinen nicht erforderlich bzw. erfolgt

gegebenenfalls durch Zusatz geeigneter Mengen des Verdünnungsmittels Wasser oder eines Lösungsvermittlers.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schmiermittel. Diese lassen sich durch Vermischen der Aminkomponenten, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser und der genannten Hilfs- bzw. Zusatzstoffe, herstellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Schmiermittelkonzentraten der vorstehend beschriebenen Art als Kettengleitmittel in der Lebensmittelindustrie, insbesondere in automatischen Ketten- und Bandschmieranlagen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der vorstehend beschriebenen Schmiermittelkonzentrate in Form einer 0,01 bis 50 Gew.-%igen, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%igen, wäßrigen Lösung als Kettengleitmittel für automatische Ketten- und Bandschmieranlagen.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus eine wäßrige Schmiermittellösung auf Basis von Fettaminen und gegebenenfalls üblichen Verdünnungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Polyaminderivat eines Fettamins und/oder ein Salz eines derartigen Amins enthält.

Gemäß der Erfindung kann diese Schmiermittellösung aus den erfindungsgemäßen Schmiermittelkonzentraten durch Verdünnung um einen Faktor 2 bis 10 000, vorzugsweise um einen Faktor 300 bis 500, mit Wasser erhalten werden.

Besonders bevorzugt sind dabei Schmiermittellösungen, die einen Gehalt von 0,002 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,003 bis 0,05 Gew.-%, eines Polyaminderivats eines Fettamins der Formel (I) enthalten und einen pH-Wert zwischen 5 und 8 aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der vorstehend beschriebenen wäßrigen Schmiermittellösungen als Kettengleitmittel in der Lebensmittelindustrie. Die erfindungsgemäßen Produkte verursachen im Gegensatz zu Standard-Seifenprodukten keine Spannungsrißkorrosion bei Kunststoff-Gebinden und können daher insbesondere problemlos auch für PET-Gebinde (PET = Polyethylenterephthalat) oder PVC-Gebinde (PVC-Polyvinylchlorid) Verwendung finden. Dementsprechend können die erfindungsgemäßen Schmiermittellösungen als Kettengleitmittel zur Förderung oder zum Transport von Gebinden oder Flaschen aus Glas, kunststoffbeschichtetem Glas, Kunststoffen, insbesondere Polyethylenterephthalat oder Polyvinylchlorid, Weißblech oder Aluminium bzw. lackierten oder kunststoffbeschichteten Behältern aus diesen Metallen Verwendung finden.

Die erfindungsgemäßen Produkte sind im Vergleich zu den bekannten Schmiermitteln auf Fettaminbasis deutlich besser klarwasserlöslich, weisen darüber hinaus ein dosiertes Schaumverhalten, eine gute mikrobizide Wirkung und eine ausgezeichnete Schmierwirkung auf. Dabei lassen sich durch Wahl des Amins bzw. des Anions die gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften des Schmiermittels konzentrates bzw. der wäßrigen Schmiermittellösung gezielt einstellen.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Schmiermittelkonzentrate und -lösungen jedoch auch mit Vorteil als sogenannte Schneidöle oder Kühlschmierstoffe bei der Metallbearbeitung Verwendung finden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel

Alle Prozentangaben in den nachstehenden Beispielen beziehen sich auf Gewichtsprozent.

Herstellung der Aminacetate (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polyaminderivate von Fettaminen der Formel (I) wurden anhand ihrer Aminacetate überprüft. Zur Herstellung der Acetate wurden 90 g auf 50 bis 60 °C erwärmtes, vollentsalztes Wasser vorgelegt und 10 g des jeweiligen Amins in geschmolzener Form eingerührt. Die Aminacetate wurden durch Zusatz von Essigsäure, bis ein pH-Wert von 6,5 erreicht war, erhalten.

Bei den Versuchen unter Einsatz von Klarlöslichkeitsverbesserern wurden statt 90 g nur 87 g Wasser vorgelegt und nach pH-Wert-Einstellung 3 g des Tensides eingerührt.

Beispiel I

Klarwasserlöslichkeit ohne Zusatz von Tensiden

Zur Beurteilung der Klarwasserlöslichkeit wurde eine 0,2 Gew.-%ige Lösung der Testmischungen in dem Testwasser bei 12 °C gelagert, wobei als Testwasser für die Bewertung der Klarwasserlöslichkeit ein Wasser mit folgenden Inhaltsstoffen eingesetzt wurde (pH 7,5):

- 100 ppm Sulfationen
- 10 ppm Phosphationen
- 10 ppm Silikationen
- 100 ppm Hydrogencarbonationen



Mit diesem Wasser wurden 0,2 Gew.-%ige Lösungen der Aminacetatlösung (Amingehalt 0,02 Gew.-%) hergestellt und nach 1 min und nach 30 min optisch beurteilt.

Auf diese Weise beobachtete man das in Tabelle 1 angegebene Löslichkeitsverhalten der Amine.

Tabelle I

Amin	$RR^a N[-(CH_2)_3-NH]_q-H$				
	R	R <sup>a</sup>	q	nach 1 min	nach 30 min
1	Kokosalkyl	H	2	klare Lsg.	klare Lsg.
2	Talgalkyl	H	2	klare Lsg.	klare Lsg.
3	Ölalkyl	H	3	klare Lsg.	klare Lsg.
4	Talgalkyl	H	3	klare Lsg.	klare Lsg.
5	Kokosalkyl	H	3	klare Lsg.	klare Lsg.
6*	Ölalkyl	H	1	klare Lsg.	schwach opale Lsg.
7*	Talgalkyl	$(CH_2)_3NH_2$	1	schwach opale Lsg.	schwach opale Lsg.

\* Vergleichsexperiment

### Beispiel II

Klarwasserlöslichkeit bei Zusatz von Tensiden

Als Testwasser für die Bewertung der Klarwasserlöslichkeit bei Zusatz von Tensiden wurde ein Wasser mit folgenden Inhaltsstoffen eingesetzt (pH 7,32):

61,98 ppm Sulfat

0,38 ppm Phosphat

14,46 ppm Silikat

45,44 ppm Chlorid

27,84 ppm Nitrat

Mit diesem Wasser wurden 0,2 Gew.-%ige Lösungen der Aminacetatlösung (Amingehalt 0,02 Gew.-%) hergestellt und nach 1 min und nach 30 min optisch beurteilt.

1) Klarwasserlöslichkeit des Amins 1 aus Beispiel I:

Klarlöslichkeitsverbesserer	nach 1 min	nach 30 min	nach 2 h	nach 24 h
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> Fettalkohol mit 2 Ethylenoxideinheiten (EO)	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung
C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> Fettalkohol mit 4 EO	klare Lösung	klare Lösung	klare Lösung	schw. opale Lösung

2) Klarwasserlöslichkeit einer Mischung aus gleichen Teilen der Amine 6 und 7 aus Beispiel I (Vergleichsexperiment):

Klarlöslichkeitsverbesserer	nach 1 min	nach 30 min	nach 2 h	nach 24 h
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> Fettalkohol mit 2 EO	klare Lösung	schw. opal	schw. opal	opal
C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> Fettalkohol mit 4 EO	klare Lösung	schw. opal	schw. opal	opal

Beispiel III

## Schmierwirkung

Die unter Beispiel I beschriebenen Aminacetate wurden auf ihr Schmierverhalten getestet. Bewertet wurde bei laufendem Band der Reibbeiwert  $\mu$  ( $\mu$  = Haltekraft für die Flaschen/Gewichtskraft der Flaschen), das Nachschmierverhalten (es wurde die Zeit gemessen innerhalb derer sich ohne Aufspritzen von Kettenschmierlösung der Reibbeiwert um 50 % erhöht) sowie das Schaumverhalten. Der Gesamtamingehalt der Lösungen beträgt 0,01 Gew.-%.

Die Schmierwirkung der Amine ist Tabelle II zu entnehmen.

Tabelle II

Bsp.	Aminbasis	Reib- beiwert	Nach- schmierung	Schaum
1	Amin 1*	$\mu < 0,1$	7,5 min	dünner Schaumfilm
2	Amin 2*	$\mu < 0,1$	8,5 min	dünner Schaumfilm
3	Vergl.-Experiment**	$\mu < 0,1$	7,5 min	kein Schaum

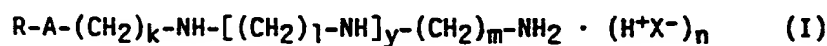
\* ohne Tensid

\*\* Gemisch aus Amin 6, Amin 7, Ester der Dimerfettsäure (C<sub>36</sub>) mit Polyethylenglykol (18 E0) und Kokosamin mit 12 E0 (10:10:5:2).

### P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Schmiermittelkonzentrat auf Basis von Fettaminen und gegebenenfalls üblichen Verdünnungsmitteln und/oder Hilfs- bzw. Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Polyaminderivat eines Fettamins und/oder ein Salz eines derartigen Amins enthält, wobei der Anteil der genannten Polyaminderivate von Fettaminen an der Gesamtformulierung 1 bis 100 Gew.-% beträgt.

2. Schmiermittelkonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Polyaminderivat eines Fettamins der allgemeinen Formel (I)



enthält, wobei

R ein substituierter oder unsubstituierter, linearer oder verzweigter, gesättigter oder einfach oder mehrfach ungesättigter Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus Amino, Imino, Hydroxy, Halogen und Carboxy, oder

ein substituierter oder unsubstituierter Phenylrest, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus Amino, Imino, Hydroxy, Halogen, Carboxy und einem linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, ist;

A entweder für -NH- oder für -O- steht,

X<sup>-</sup> ein Anion einer anorganischen oder organischen Säure bedeutet,

k, l, m unabhängig voneinander eine ganze Zahl im Bereich von 1

bis 6 ist;

- y im Falle -NH- 0, 1, 2 oder 3 und  
im Falle -O- 1, 2, 3 oder 4 ist,  
n eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist.

3. Schmiermittelkonzentrat nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion  $X^-$  ausgewählt ist aus der Gruppe Amidosulfonat, Nitrat, Halogenid, Hydrogensulfat, Sulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Phosphat oder  $R^1-COO^-$ , wobei der Rest  $R^1$  für Wasserstoff, einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen steht, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus einem oder mehreren der Reste Hydroxy, Amino, Imino und Carboxy.
4. Schmiermittelkonzentrat nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Polyamin der allgemeinen Formel (I) enthält, wobei  $A = -NH-$  ist, k, l, m unabhängig voneinander 3 oder 4, insbesondere 3, ist, y 0 oder 1 ist und R,  $R^1$ , X, n jeweils die in den Ansprüchen 2 und 3 für die allgemeine Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben.
5. Schmiermittelkonzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I)
- R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen,
- A für -NH- und
- $X^-$  für den Rest  $R^1-COO^-$ , wobei  $R^1$  Wasserstoff,  $CH_3-$ ,  $HO-CH_2-$  oder  $CH_3-CH(OH)-$  bedeutet, steht.
6. Schmiermittelkonzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es
- 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, an Polyaminderi-

vaten von Fettaminen und/oder Salzen derartiger Amine  
sowie  
99 bis 60 Gew.-%, insbesondere 95 bis 85 Gew.-%, Wasser und/oder  
Hilfs- bzw. Zusatzstoffe,  
jeweils bezogen auf die Gesamtformulierung, enthält.

7. Schmiermittelkonzentrat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Hilfs- bzw. Zusatzstoff Lösungsvermittler und/oder nichtionische und/oder amphotere Tenside enthält.

8. Schmiermittelkonzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 8, aufweist.

9. Verwendung des Schmiermittelkonzentrats nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als Kettengleitmittel in der Lebensmittelindustrie.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmiermittelkonzentrate in automatischen Ketten- und Bandschmieranlagen verwendet werden.

11. Verfahren zur Herstellung des Schmiermittelkonzentrats nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminkomponente(n), gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, mit den Hilfs- bzw. Zusatzstoffen vermischt werden.

12. Wäßrige Schmiermittellösung auf Basis von Fettaminen und gegebenenfalls üblichen Verdünnungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Polyaminderivat eines Fettamins und/oder ein Salz eines derartigen Amins enthält.

13. Wäßrige Schmiermittellösung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmiermittel durch Verdünnung des Schmiermittelkonzentrats nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 mit Wasser um den Faktor 2 bis 10.000, vorzugsweise um den Faktor 300 bis 500, erhalten wird.

14. Wäßrige Schmiermittellösung nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwischen 0,002 und 0,1 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,003 und 0,05 Gew.-%, eines Polyaminderivats eines Fettamins der Formel (I) enthält und einen pH zwischen 5 und 8 aufweist.

15. Verwendung der wäßrigen Schmiermittellösung nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14 als Kettengleitmittel in der Lebensmittelindustrie, zur Förderung oder zum Transport von Gebinden oder Flaschen aus Glas, kunststoffbeschichtetem Glas, Kunststoffen, insbesondere Polyethylenterephthalat oder Polyvinylchlorid, Weißblech oder Aluminium, oder von lackierten oder kunststoffbeschichteten Behältern aus diesen Metallen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP93/01984

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>5</sup> : C10M 133/04, C10M 173/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> : C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, A1, 9010053 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN ET AL.) 7 September 1990 (07.09.90), claims 1,13	1-15
A	US, A, 4374034 (L.E. COLEMAN), 15 February 1983 (15.02.83), claims 1-9	1-8,11
A	US, A, 4537694 (A.G. HORODYSKY), 27 August 1985 (27.08.85), claims 1,5	1-8,11
P,A	WO, A1, 9213049 (ECOLAB INC.) 6 August 1992 (06.08.92), claims 1,4,11,17,22	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 1993 (28.10.93)

Date of mailing of the international search report

22 November 1993 (22.11.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

7399

01/10/93

International application No.  
PCT/EP 93/01984

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A1- 9010053	07/09/90	AU-B- 624920 AU-A- 5091990 DE-A- 3905548 EP-A- 0384282 JP-T- 4503685	25/06/92 26/09/90 06/09/90 29/08/90 02/07/92
US-A- 4374034	15/02/83	US-A- 4194985	25/03/80
US-A- 4537694	27/08/85	US-A- 4581039 US-A- 4849119	08/04/86 18/07/89
WO-A1- 9213049	06/08/92	AU-A- 9057991 US-A- 5174914	27/08/92 29/12/92

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01984

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPC5: C10M 133/04, C10M 173/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: C10M

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO, A1, 9010053 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN ET AL.), 7 September 1990 (07.09.90), Ansprüche 1,13 --	1-15
A	US, A, 4374034 (L.E. COLEMAN), 15 Februar 1983 (15.02.83), Ansprüche 1-9 --	1-8,11
A	US, A, 4537694 (A.G. HORODYSKY), 27 August 1985 (27.08.85), Ansprüche 1,5 --	1-8,11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:	* T	Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	* X	Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"B" Literar. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	* Y	Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann absehbar ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	* &	Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28 Oktober 1993

22. 11. 93

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

INGA-KARIN PETERSSON

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01984

## C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	WO, A1, 9213049 (ECOLAB INC.), 6 August 1992 (06.08.92), Ansprüche 1,4,11,17,22  -- -----	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
 Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
 01/10/93

Internationales Aktenzeichen  
 PCT/EP 93/01984

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A1- 9010053	07/09/90	AU-B- 624920 AU-A- 5091990 DE-A- 3905548 EP-A- 0384282 JP-T- 4503685	25/06/92 26/09/90 06/09/90 29/08/90 02/07/92
US-A- 4374034	15/02/83	US-A- 4194985	25/03/80
US-A- 4537694	27/08/85	US-A- 4581039 US-A- 4849119	08/04/86 18/07/89
WO-A1- 9213049	06/08/92	AU-A- 9057991 US-A- 5174914	27/08/92 29/12/92